

· 中国东部岩石圈演化及成矿作用 ·

从黄铁矿的形成讨论卡林型金矿的形成机制

任 涛^{1,2}, 钟 宏¹, 朱维光¹

1. 中国科学院 地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039

20 世纪 60 年代, 在美国西部内华达州首次发现卡林型(微细浸染型)金矿, 20 世纪 70 年代末在我国板其首次发现同类型矿床, 其后陆续在滇黔桂和陕甘川地区发现了一系列具有类似地质特征的卡林型金矿, 如: 烂泥沟、戈塘、紫木囱、丫他、水银洞等。现在卡林型-类卡林型金矿已成为我国重要的金矿类型之一。

1 卡林型金矿中黄铁矿的类型及与金矿的关系

黄铁矿是卡林型金矿主要的载金矿物。世界上主要卡林型金矿中的黄铁矿按形态可分为草莓状黄铁矿、细粒黄铁矿、粗粒黄铁矿、生物碎屑状黄铁矿、长条状黄铁矿、多孔状黄铁矿等, 按成因可分为沉积型黄铁矿和热液型黄铁矿。草莓状黄铁矿与金矿形成关系不大, 属沉积型黄铁矿; 细粒黄铁矿和含砷黄铁矿, 是主要的载金矿物, 与成矿关系密切, 为热液型黄铁矿; 粗粒黄铁矿由沉积型和热液型黄铁矿共同组成, 内核为沉积型黄铁矿, 被外带的热液型黄铁矿所包裹, 呈环带构造。本文将重点讨论热液成因黄铁矿。

2 热液黄铁矿的形成机制

虽然黄铁矿在很多地球化学循环中都有很重要的作用, 但是对其形成过程还没有完全理解。现在普遍认为在低于 300℃ 时首先结晶成具有短链有序结构的一硫化物晶核, 再形成四方硫铁矿(Fe_9S_8), 最后转换成黄铁矿。中低温热液中首先形成的硫铁化合物组成分布在 $\text{Fe}_{0.87}\text{S}$ 到 $\text{FeS}_{1.1}$ 之间^[1], 在化学成分上和磁黄铁矿一致。Cahill 等^[2]

的实验研究显示, 在 Fe 和 S 为初始反应物容器中, 当加热到 120℃ 时四方硫铁矿稳定, 同时研究发现在 120℃ 时, 只要稍微改变反应容器中 O 的含量, 这个反应就会发生剧烈的变化, 四方硫铁矿在很短的时间中转变成黄铁矿, 并有一个中间产物 Fe_3S_4 , 即沿着这样一个反应顺序 $\text{Fe}_9\text{S}_8 - \text{Fe}_3\text{S}_4 - \text{FeS}_2$ 进行^[2]。由以上实验可以得出, 黄铁矿的生成是在消耗体系 O 的基础上实现的, 使其周围的氧逸度降低形成还原环境, 这对 Au 进入黄铁矿有很重要的意义。

在讨论黄铁矿的形成过程时, 不同学者有不同的看法。Schoonen 等^[3]认为一硫化物与硫反应生成黄铁矿^[3]即: $\text{FeS}(\text{s}) + \text{S}^0(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}_2(\text{s}), \text{FeS}(\text{s}) + \text{S}_2^{2-} \rightarrow \text{Fe}^2\text{S} + \text{S}_2^{2-}$; Berner(1970)提出黄铁矿形成的去铁模式反应式并得到很多学者的支持, Wilkin 等^[4]用同位素示踪研究证实了这一观点, 即: $\text{FeS} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$; 第三种转换方式是由 Taylor(1979)提出来的, 其主要观点是铁的硫化物与硫化氢反应生成黄铁矿^[5], 即: $\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{H}_2$ 。本文作者根据国内外主要金矿的实验数据分析认为 Berner 的去铁模式比较符合地质事实。

3 金在热液黄铁矿和含砷黄铁矿中富集机理

3.1 黄铁矿形成过程和含金硫化物分解的制约

Cahill 等^[2]实验得出, 在有氧气加入的情况下四方硫铁矿在很短时间内变为黄铁矿; 再根据热力学计算得出黄铁矿稳定区是一个 Eh 值较高和 pH 值低的区域, 而铁的一硫化物的稳定区在相对低 Eh 值和高 pH 值(标准状态下, $\Sigma\text{S} = 10^{-6}$)^[6]。所以黄

铁矿的形成是一个氧化过程,在黄铁矿周围形成局部还原区,而金的主要可溶化合物(硫化物、氢氧化物、氯化物)在分解时都需要还原环境,这样造成金的硫化物、氢氧化物、氯化物始终在黄铁矿外带分解、沉积,形成包围黄铁矿的含金环带。同理,当黄铁矿以多个结晶中心快速生长,形成较多小颗粒黄铁矿,黄铁矿生长面附近的 Eh 值降低的幅度会更大并因而导致金的络合物更多地分解,次显微金在其中将更富集,这可以解释为什么在生物碎屑结构黄铁矿中 Au 的含量高于细粒黄铁矿,细粒黄铁矿含金高于粗粒黄铁矿。同时黄铁矿的生成过程是一个 S 不断增加的过程($\text{FeS}-\text{FeS}_2$),这样在黄铁矿生长周围形成一个浓度 C_s 、 $\text{C}_{\text{H}_2\text{S}}$ 或 C_{HS^-} 异常低的区域,而金的硫化物、氢硫化物在分解过程中会释放出 S 、 H_2S 、 HS^- 等促使黄铁矿形成,黄铁矿形成消耗 S 、 H_2S 、 HS^- ,又将促进含金硫化物分解。所以黄铁矿的形成和含金硫化物的分解起相互促进作用。

3.2 吸附作用

Widler(2001)研究显示,黄铁矿及其它硫化物表面呈负电性对金有极强的吸附能力,在 $\text{pH}<3$ 时白铁矿和磁黄铁矿对金的吸附达到最高点,并随着 pH 值的升高而急剧减小,但是黄铁矿在 $\text{pH}=2\sim 10$ 范围内都对金的吸附有效,实验研究得出在 $\text{pH}<3$ 时黄铁矿可以把热液中 90% 的金吸附在其表面,在 $\text{pH}=10$ 时这个效率也能达到 30%,这与黄铁矿在酸性环境下形成一致^[4]。颗粒越细单位表面积越大对金的吸附能力越强,这也可能是细粒黄铁矿比粗粒黄铁矿含金高的原因之一。

3.3 电化学因素

Möller 等^[7,8]用电化学方法解释金为什么在含砷黄铁矿环带中富集。他认为含砷黄铁矿是一个 P 型半导体,As 充当阴极,S 充当阳极,这样溶液中的金离子被吸附在阴极上,其控制因素是 As/S 值,它控制阴极和阳极之间的电势差,As/S 值增大或减小吸附效率都会升高,所以含砷黄铁矿是卡林型金矿的主要富金矿物之一,并且 Au 主要存在于黄铁矿和砷的接触部位^[9,10]。

4 结 论

通过对黄铁矿形成机制的研究,使我们认识到卡林型金矿的形成与热液有关,而并非传统的沉积成因观点;同时对 Au 的沉积环境、沉积方式和 Au 在黄铁矿中的赋存状态也有更加深刻的理解。

参考文献:

- [1] Rickard D T. Kinetics of FeS precipitation, Part I. competing reaction mechanisms[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59: 4367—4379.
- [2] Cahill C L, Benning L G, Barnes H L, Parise J B. In situ time-resolved X-ray diffraction of iron sulfides during hydrothermal pyrite growth[J]. *Chemical Geology*, 2000, 167: 53—63.
- [3] Schoonen M A A, Barnes H L. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I. Nucleation of FeS_2 below 100°C [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55: 1495—1504.
- [4] Wilkin R T, Barnes H L. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 60: 4167—4179.
- [5] Rickard D T. Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron(II). monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61: 115—134.
- [6] Gibert F, Pascal M L, Pichavant M. Gold solubility and speciation in hydrothermal solutions: Experimental study of the stability of hydrosulphide complex of gold (AuHS^*) at 350°C to 450°C and 500 bars [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62: 2931—2947.
- [7] Möller P, Kersten G. Electrochemical accumulation of visible gold on pyrite and arsenopyrite surfaces[J]. *Mineralium Deposita*, 1994, 29: 404—413.
- [8] Möller P, Sastri C S, Kluckner M, Rhede D, Ortner H M. Evidence for electrochemical deposition of gold onto arsenopyrite[J]. *European Journal of Mineralogy*, 1997, 9: 1217—1226.
- [9] Zhang X C, Spiro B, Halls C, Stanley C J, Yang K Y. Sediment-hosted disseminated gold deposits in southwest Guizhou, PRC: Their geological setting and origin in relation to mineralogical, fluid inclusion, and stable-isotope characteristics[J]. *International Geology Review*, 2003, 45: 407—470.
- [10] Boyle R W. The geochemistry of gold and its deposit[J]. *Canadian Geological Survey Bulletin*, 1979, 280: 584.